

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-047848

(43)Date of publication of application : 22.02.1994

(51)Int.Cl.

B32B 1/02

B32B 27/32

B32B 27/34

B65D 1/00

B65D 85/72

(21)Application number : 04-205490

(71)Applicant : TOYOBO CO LTD

(22)Date of filing : 31.07.1992

(72)Inventor : YOSHIHARA NORI  
TAKEUCHI MANABU

(54) FUEL TANK

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a fuel tank having excellent gasoline barrier property and impact resistance.

CONSTITUTION: A fuel tank contains diamine containing metaxylene diamine of 50-100mol% as a barrier layer, a polyamide resin consisting of aliphatic dicarboxylic acid, and acidly denatured elastomer.

**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1]A fuel tank containing polyamide resin which consists of diamine which contains 50 to 100-mol% of meta-xylene diamine as a barrier layer, and aliphatic dicarboxylic acid, and elastomer resin by which acid denaturation was carried out.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application]This invention relates to a fuel tank.

It is used as the object for cars, or a fuel tank for storage in the fuel tank in which gasoline barrier property was excellent in detail.

[0002]

[Description of the Prior Art]Polyolefin system resin is widely used from the reason that blow molding nature is good and has oil resistance as a fuel tank from before. However, as the permeation preventing performance of gasoline etc. is not enough and the military requirement increases from a safety aspect, General-purpose polyamide resin was laminated and the fall of gas transmission quantity has been made as indicated by JP,50-4167,A, JP,55-135637,A, JP,55-163134,A, and JP,61-164947,A. However, in order for the thickness to have a limit and to be satisfied with the method and multilayer blow molding which apply or laminate polyamide resin of the demand of the latest advanced gasoline permeation preventing performance, the demand of development of the fuel tank by the very high barrier material of gasoline barrier property is becoming indispensable. There was a problem that it was divided in the multilayer tank which compounded material with high barrier property at the time of fall. Therefore, development of the fuel tank which was compatible in low fuel permeability and high shock resistance from the commercial scene was desired.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]This invention was made for the purpose of developing the fuel tank which consists of multilayer structure which made very small gas permeation nature of fuel tanks, such as gasoline.

[0004]

[Means for Solving the Problem]Artificers completed this invention by using alloy material which consists of special high polyamide resin and an elastomer of a gas barrier effect as a tank made into a barrier layer, as a result of examining many things, in order to attain the above-mentioned purpose. That is, this invention is a fuel tank containing polyamide resin which consists of diamine which contains 50 to 100-mol% of meta-xylylene diamine as a barrier layer, and aliphatic dicarboxylic acid, and elastomer resin by which acid denaturation was carried out.

[0005]Polyamide resin used as a barrier layer in this invention, What is necessary is to include 50 to 100-mol % and meta-xylylene diamine as an amine component, as other diamine, [ just ]

Although PARAKI silylenediamine, ethylenediamine, a tetramethylenediamine, hexamethylenediamine, nonamethylene diamine, undecamethylene diamine, dodecamethylenediamine, etc. are illustrated, it is not limited to these. As an acid component, aliphatic dicarboxylic acid, such as adipic acid and sebacic acid, is used. Copolymerization of epsilon caprolactam, 6-aminocaproic acid, omega-ENANTO lactam, the alpha-pyrrolidone, etc. can be carried out to these polyamide resin, or these polymers can be blended. In this invention, 20,000 or more things have a preferred number average molecular weight among the above-mentioned polyamide resin, and especially 30,000 or more things are preferred. What increased a

molecular weight by solid state polymerization or a chain elongation agent is still more preferred from a field of a moldability. A thermostabilizer, colorant, a weathering agent, a spray for preventing static electricity, a chain elongation agent, etc. may be blended with this polyamide resin.

[0006]As an elastomer by which an alloy is carried out to the above-mentioned polyamide in this invention, A hydrogenation thing of polyolefine, a polyethylene copolymer, and a styrene \*\*\*\*\*-\*\*\*\*\* diene block copolymer, They are one or more sorts of anhydrous carboxylic acid chosen from among a polyester polyester block copolymer and a polyester polyether block copolymer, or the elastomer resin by which carboxylic acid denaturation was carried out, Specifically Polyethylene, polypropylene, an ethylene-diene copolymer, An ethylene-acrylic ester copolymer, an ethylene-methacrylic-acid-ester copolymer, An ethylene-acrylic acid-methacrylic acid copolymer, an ethylene-methacrylate copolymer, An ethylene-vinylacetate copolymer-ethylene-vinyl acetate copolymerization object \*\*\*\* which is not removed, Anhydrous carboxylic acid or carboxylic acid denaturation things, such as a polybutylene terephthalate polybutylene AJIPETO block copolymer, a polybutylene terephthalate poly lactone copolymer, and a polyethylene terephthalate polyalkylene glycol copolymer, are illustrated. This denaturation is made, for example with unsaturated acid and organic peroxide, such as maleic acid, METAKURI acid, acrylic acid, and a maleic anhydride. As loadings of an elastomer by which acid denaturation was carried out [ above-mentioned ], it is ten to 70 weight section preferably two to 90 weight section to polyamide resin 100 weight section.

[0007]Next, as for this invention, it is preferred to consider it as a multilayer rather than a monolayer, and to use polyolefin resin as an inside-and-outside layer, As an example of polyolefin resin used, polyethylene, polypropylene, poly (1-butene), poly (4-methylpentene 1), an ethylene-methacrylic acid copolymer, an ethylene-vinylacetate copolymer, etc. are mentioned. Polyethylene and polypropylene are preferred in these.

[0008]As a glue line which may provide a glue line in this invention and is used, denaturation polyolefine is preferred, Specifically An ethylene-sodium methacrylate salt copolymer, an ethylene-methacrylic-acid-zinc copolymer, An ethylene-methacrylic acid copolymer, an ethylene-acrylic acid copolymer, An ethylene-acrylic ester copolymer, a maleic anhydride denaturation object of polyethylene, An ethylene-glycidyl methacrylate copolymer, a maleic anhydride denaturation object of ethylene propylene rubber, Especially an alloy of an ethylene-acrylic acid ester acrylic acid copolymer, a maleic anhydride denaturation object of polypropylene, and polyamide resin and such denaturation polyolefines is preferred.

[0009]A fuel tank of this invention is fabricated by a well-known method by the contractor concerned. For example, it is fabricated by a multilayer blow molding machine which blows co-extruded parison within a metallic mold. Although thick composition of lamination changes with military requirements, a tank, as for a polyolefin layer of the outermost layer, 50 to 300 micro and a glue line become, and, as for whose 20 to 150 micro and specific polyamide barrier layer, a polyolefin layer of 30 to 200 micro and a inner layer consists of 50 to 300micro is preferred. In this invention, fuel permeability tightness by a multilayered material of a container is improved, and shape in particular of a tank is not limited.

[0010]

[Example]Hereafter, although this invention is concretely explained using an example, this invention is not limited to these. The gasoline transmissivity in an example carried out 500mL restoration of the gasoline at the bottle with a content volume of 1 l., and evaluated it by 40 \*\* from the weight change four weeks after. This bottle with which it filled up was dropped from the 3-m-high top, and shock resistance was judged from that number of breakage.

Using various materials shown in the one to Examples 1-5 and comparative example 3 table 1, for polyolefines, The bottle-like tank with a capacity of 1 l. of 150 micro of 70micro of 120micro of 70micro of 150micro of outer layers / glue lines / barrier layers / glue lines / inner layers was fabricated with the object for denaturation polyolefines, and the five-layer blow molding machine provided with three extrusion machines for polyamide in the center of a drum section, and the fuel tank which used various materials as barrier materials was obtained. In this way, the result of having measured the gasoline transmission quantity of the fuel tank of obtained this invention

and a comparative example fuel tank and shock resistance is written together to Table 1.

[0011]

[Table 1]

	比較例 1	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 2	比較例 3
バリア層	MXD6	MXD6-PE	MXD6-EPR	MXD6-EPR2	MXD6-SEBS	MXD6-ES	MXD6-EPR3	PAG-EPR
外層・内層	PE	PE	PE	PE	PE	PE	PE	PE
接着	MAH-PE	MAH-PE	MAH-PE	MAH-PE	MAH-PE	MAH-PE	MAH-PE	MAH-PE
ガソリン透過量 g/4W	0.07	0.11	0.12	0.18	0.12	0.10	0.53	0.40
耐衝撃性	×	△	○	○	○	○	○	○

MXD6 in Table 1. : Polyamide MXD6-PE which consists of meta key silylenediamine adipic acid : MXD685%/15% of maleic anhydride modified polyethylene MXD6-EPR : MXD685%/maleic anhydride denaturation ethylene propylene rubber 15%MXD6-EPR2 : MXD670%/maleic anhydride denaturation ethylene UROPIREN rubber 30%MXD6-EPR3:MXD650%/maleic anhydride denaturation ethylene UROPIREN rubber 50%MXD6-SEBS:MXD685% / maleic anhydride denaturation SEBS. 15%MXD6-ES : MXD685% / 15% of maleic anhydride denaturation polybutylene terephthalate poly lactone copolymer PE : Hizex6200polyethylene "B" Mitsui petrochemical MAH-PE : Anhydrous mallein 0.3 % modified polyethylene [0012]

[Effect of the Invention] Since the alloy of specific polyamide resin and elastomer is being used for the fuel tank of this invention as barrier materials, gasoline barrier property and shock resistance are dramatically excellent so that more clearly than Table 1.

Supply of the fuel tank which was suitable from safety and an environmental aspect is attained.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-47848

(43)公開日 平成6年(1994)2月22日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
B 3 2 B 1/02	D	7016-4F		
27/32	D	8115-4F		
27/34		7258-4F		
B 6 5 D 1/00	B	7445-3E		
85/72	Z	7445-3E		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 4 頁)

(21)出願番号	特願平4-205490	(71)出願人	000003160 東洋紡績株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
(22)出願日	平成4年(1992)7月31日	(72)発明者	葭原 法 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡 績株式会社総合研究所内
		(72)発明者	竹内 学 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡 績株式会社総合研究所内

(54)【発明の名称】 燃料タンク

(57)【要約】

【目的】 ガソリンバリア性と耐衝撃性の優れた燃料タンクを得ること。

【構成】 バリア層として50から100モル%のメタキシリレンジアミンを含むジアミンと脂肪族ジカルボン酸からなるポリアミド樹脂および酸変性されたエラストマーとを含有することを特徴とする燃料タンク。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 バリア層として50から100モル%のメタキシリレンジアミンを含むジアミンと脂肪族ジカルボン酸とからなるポリアミド樹脂および酸変性されたエラストマー樹脂を含有することを特徴とする燃料タンク。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、燃料タンクに関するものであり、更に詳しくはガソリンバリア性が優れた燃料タンクで自動車用や貯蔵用燃料タンクとして利用される。

## 【0002】

【従来の技術】 従来より燃料タンクとしては、ブロー成形性が良好で耐油性を有しているとの理由よりポリオレフィン系樹脂が広く利用されている。しかしガソリン等の透過防止性能は十分でなく、安全面からその要求性能が高まるにつれ、特開昭50-4167号公報、特開昭55-135637号公報、特開昭55-163134号公報、特開昭61-164947号公報に開示されているように汎用のポリアミド樹脂を積層して気体透過量の低下がなされてきた。しかしポリアミド樹脂を塗布または積層する方法や多層ブロー成形ではその厚さに限界があり、最近の高度なガソリン透過防止性能の要求を満足するには、ガソリンバリア性の非常に高いバリア材料による燃料タンクの開発の要求が必須になってきた。またバリア性の高い材料を複合した多層タンクにおいては落下時割れるという問題があった。従って、市場から低い燃料透過性と高い耐衝撃性を両立した燃料タンクの開発が望まれていた。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、ガソリン等の燃料タンクのガス透過性を非常に小さくした多層構造からなる燃料タンクを開発することを目的としてなされた。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 発明者等は、上記の目的を達成するために種々検討した結果、ガスバリア効果の高い特殊なポリアミド樹脂とエラストマーとからなるアロイ材料をバリア層としたタンクにすることにより本発明を完成した。即ち本発明は、バリア層として50から100モル%のメタキシリレンジアミンを含むジアミンと脂肪族ジカルボン酸とからなるポリアミド樹脂および酸変性されたエラストマー樹脂を含有することを特徴とする燃料タンクである。

【0005】 本発明においてバリア層として使用されるポリアミド樹脂は、アミン成分としてメタキシリレンジアミンを50から100モル%を含むものであれば良く、他のジアミンとしては、パラキシリレンジアミン、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメ

チレンジアミン、ノナメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン等が例示されるが、これらに限定されるものでない。また酸成分としては、アジピン酸、セバシン酸等の脂肪族ジカルボン酸が使用される。またこれらのポリアミド樹脂に、 $\epsilon$ -カプロラクタム、6-アミノカプロン酸、 $\omega$ -エナントラクタム、 $\alpha$ -ピロリドン等を共重合したり、これらの重合体をブレンドすることができる。なお本発明において上記ポリアミド樹脂のうち、数平均分子量が2万以上のものが好ましく、3万以上のものが特に好ましい。固相重合や鎖延長剤により分子量を増大したものが成形性の面から更に好ましい。またこのポリアミド樹脂に熱安定剤、着色剤、耐候剤、帯電防止剤、鎖延長剤などを配合してもよい。

【0006】 本発明において上記ポリアミドとアロイされるエラストマーとしては、ポリオレフィン、ポリエチレン共重合体、スチレン-テチレン-ブタンジエンブロック共重合体の水添物、ポリエステル-ポリエステルブロック共重合体、ポリエステル-ポリエーテルブロック共重合体の内から選ばれた1種以上の無水カルボン酸またはカルボン酸変性されたエラストマー樹脂であり、具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-ジエン共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、エチレン-メタクリル酸エステル共重合体、エチレン-アクリル酸-メタクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸塩共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体-エチレン-酢酸ビニル共重合体のけん価物、ポリブチレンテレフタレート-ポリブチレンアジペートブロック共重合体、ポリブチレンテレフタレート-ポリラクトン共重合体、ポリエチレンテレフタレート-ポリアルキレングリコール共重合体などの無水カルボン酸またはカルボン酸変性物が例示される。この変性は、例えばマレイン酸、メタクリ酸、アクリル酸、無水マレイン酸などの不飽和酸と有機過酸化物によりなされる。なお上記酸変性されたエラストマーの配合量としては、ポリアミド樹脂100重量部に対して、2~90重量部、好ましくは10~70重量部である。

【0007】 次に本発明は、単層よりも多層とし、かつ内外層としてポリオレフィン樹脂を使用することが好ましく、使用されるポリオレフィン樹脂の具体例としてはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ(1-ブテン)、ポリ(4-メチルペンテン1)、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体などが挙げられる。これらの中でポリエチレン、ポリプロピレンが好ましい。

【0008】 また本発明においては接着層を設けてもよく、使用される接着層としては変性ポリオレフィンが好ましく、具体的にはエチレン-メタクリル酸ナトリウム塩共重合体、エチレン-メタクリル酸亜鉛共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸

10

20

30

40

50



3

共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、ポリエチレンの無水マレイン酸変性体、エチレン-グリシジルメタクリレート共重合体、エチレン-プロピレン共重合体の無水マレイン酸変性体、エチレン-アクリル酸エステル-アクリル酸共重合体、ポリプロピレンの無水マレイン酸変性体、またポリアミド樹脂とこれらの変性ポリオレフィンのアロイが特に好ましい。

【0009】本発明の燃料タンクは、当該業者に周知の方法で成形される。例えば共押し出しされたパリソンを金型内でブローする多層ブロー成形機により成形される。積層の肉厚構成は、要求性能により異なるが、最外層のポリオレフィン層は50から300 $\mu$ 、接着層は20から150 $\mu$ 、特定ポリアミドバリア層は30から200 $\mu$ 、内層のポリオレフィン層は50から300 $\mu$ からなるタンクが好ましい。本発明においては、容器の多層材料による燃料透過性防止性を向上しているものでタンクの形状は特に限定されるものでない。

【0010】

【実施例】以下、本発明を実施例を用いて具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例中のガソリン透過率は、内容積1リットルのボトルにガソリンを500mL充填し、40℃で4週間後の重量変化から評価した。またこの充填されたボトルを高さ3mの上から落下させて、その破損数から耐衝撃性を判断した。

実施例1～5、比較例1～3

表1に示す種々の材料を用いて、ポリオレフィン用、変性ポリオレフィン用、ポリアミド用の押出機を3台備えた5層ブロー成形機にて胴部中央で外層150 $\mu$ /接着層70 $\mu$ /バリア層120 $\mu$ /接着層70 $\mu$ /内層150 $\mu$ の容量1リットルのボトル状タンクを成形し、種々の材料をバリア材とした燃料タンクを得た。こうして得られた本発明の燃料タンクと比較例燃料タンクのガソリン透過量と耐衝撃性を測定した結果を表1に併記する。

【0011】

【表1】

4

比較例3	比較例2	実施例5	実施例4	実施例3	実施例2	実施例1	比較例1	バリア層	外層・内層	接着	ガソリン透過量 g/4W	耐衝撃性
PA6-EPR	MXD6-EPR3	MXD6-ES	MXD6-SEBS	MXD6-EPR2	MXD6-EPR	MXD6-PE	MXD6					
PE	PE	PE	PE	PE	PE	PE	PE					
MAH-PE	MAH-PE	MAH-PE	MAH-PE	MAH-PE	MAH-PE	MAH-PE	MAH-PE					
0.40	0.53	0.10	0.12	0.18	0.12	0.11	0.07					
○	○	○	○	○	○	△	×					

表1中

MXD6 : メタキシリレンジアミン-アジピン酸からなるポリアミド

MXD6-PE : MXD685%/無水マレイン酸変性ポリエチレン15%

MXD6-EPR : MXD685%/無水マレイン酸変性エチレンプロピレンラバー15%

MXD6-EPR2 : MXD670%/無水マレイン酸変性エチレンウロピレンラバー30%

MXD6-EPR3 : MXD650%/無水マレイン酸変性エチレンウロピレンラバー50%

MXD6-SEBS : MXD685%/無水マレイン酸変性SEBS 15%

MXD6-ES : MXD685%/無水マレイン酸変性ポリブチレンテレフタレート-ポリラクトン共重合体15%

5

PE : ポリエチレン “Hizex6200B” 三井石油化学  
MAH-PE : 無水マレイン0.3 %変性ポリエチレン

【0012】

【発明の効果】表1より明らかなように、本発明の燃料

6

タンクは、特定のポリアミド樹脂とエラストマーとのアロイをバリア材として使用しているため、ガソリンバリア性と耐衝撃性が非常に優れており、安全と環境面から適した燃料タンクの供給が可能となる。